

Rec'd 3/17/04

04 MAR 2004

10/526729

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月25日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024799 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 81/00 レ・ダウコーニング・シリコン株式会社内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011458
- (22) 国際出願日: 2003年9月8日 (08.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-265218 2002年9月11日 (11.09.2002) JP
特願2003-79260 2003年3月24日 (24.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大川 直 (OKAWA, Tadashi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社内 Chiba (JP). 林 正之 (HAYASHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸2番2 東
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE-MODIFIED POLYSACCHARIDE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: オルガノポリシロキサン変性多糖類およびその製造方法

(57) Abstract: An organopolysiloxane-modified polysaccharide obtained by the esterification of (A) an organopolysiloxane having a carboxylic anhydride residue with (B) a polysaccharide having hydroxy groups, characterized in that the organopolysiloxane has been bonded to the polysaccharide through a half ester group; and a process for producing an organopolysiloxane-modified polysaccharide, characterized by esterifying the ingredient (A) with the ingredient (B) in the presence of (C) an aprotic polar solvent. The modified polysaccharide comprising a polysaccharide and an organopolysiloxane bonded thereto through a half ester group is a novel polysaccharide. The process for producing the organopolysiloxane-modified polysaccharide enables an organopolysiloxane to be introduced into a polysaccharide to a high degree.

(57) 要約: (A)無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンと(B)水酸基を有する多糖類とのエステル化反応による、該オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して該多糖類に結合していることを特徴とするオルガノポリシロキサン変性多糖類、上記(A)成分と上記(B)成分とを、(C)非プロトン性極性溶媒の存在下でエステル化反応させることを特徴とするオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して多糖類に結合している新規な多糖類、および多糖類中に高い導入率でオルガノポリシロキサンを導入することができるオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法を提供する。

WO 2004/024799 A1

明 細 書

オルガノポリシロキサン変性多糖類およびその製造方法

技術分野

本発明は、オルガノポリシロキサン変性多糖類およびその製造方法に関し、詳しくは、オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して多糖類に結合している新規な多糖類、および多糖類中に高い導入率でオルガノポリシロキサンを導入することができるオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法に関する。

背景技術

特開平7-70204号公報には、オルガノポリシロキサンを結合する多糖類が提案されており、その製造方法として、例えば、カチオン化セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、あるいはキトサンと分子鎖片末端グリシドキシプロピル基封鎖ジメチルポリシロキサンを反応させる方法が提案されている。また、特開平9-136901号公報には、イソシアネート基含有オルガノポリシロキサンとセルロースまたはセルロース誘導体を反応させる方法が提案されており、特開平11-349601号公報には、カルボキシル基を含有し、有機溶媒に可溶な多糖類誘導体と分子鎖片末端エポキシシクロヘキシルエチル基封鎖ジオルガノポリシロキサンを反応させる方法が提案されている。

しかし、上記の方法では、オルガノポリシロキサンと多糖類との反応性が低いため、多糖類中へのオルガノポリシロキサンの導入率が低いという問題があり、また、その反応性を向上させるためには、イソシアネート基含有オルガノポリシロキサン等の毒性のある化合物を使用しなければならないという問題があった。

本発明者らは、イソシアネート基含有オルガノポリシロキサン等の毒性のある化合物を使用しなくても、オルガノポリシロキサンの導入率が高いオルガノポリシロキサン変性多糖類を製造する方法について検討した結果、非プロトン性極性溶媒の存在下、多糖類中の水酸基が無水カルボン酸残基含有オルガノポリシロキサンと容易にエステル化反応することを見出し、また、そのような多糖類が新規な化合物であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して多糖類に結合している新規な多糖類、および多糖類中に高い導入率でオルガノポリシロキサンを導入することができるオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法を提供することにある。

発明の開示

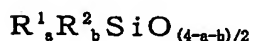
本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類は、(A)無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンと(B)水酸基を有する多糖類とのエステル化反応による、該オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して該多糖類に結合していることを特徴とする。

また、本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法は、(A)無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンと(B)水酸基を有する多糖類とを、(C)非プロトン性極性溶媒の存在下でエステル化反応させることを特徴とする。

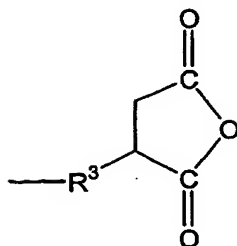
発明を実施するための最良の形態

はじめに、本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類について詳細に説明する。

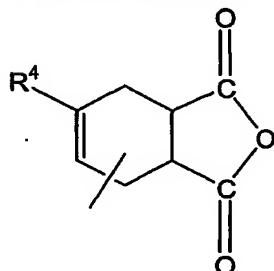
本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類は、オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して多糖類に結合していることを特徴とするが、このオルガノポリシロキサンを導入するための(A)成分は、分子中に無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンであれば限定されず、具体的には、平均単位式：



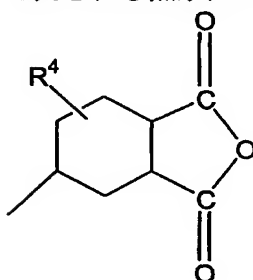
で表されるオルガノポリシロキサンが例示される。上式中の R^1 は無水カルボン酸残基であり、具体的には、一般式：



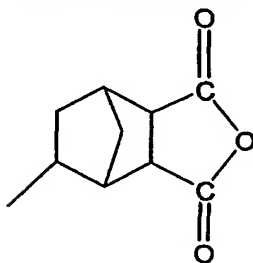
で表される無水カルボン酸残基、一般式：



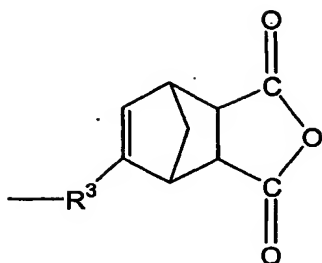
で表される無水カルボン酸残基、一般式：



で表される無水カルボン酸残基、一般式：

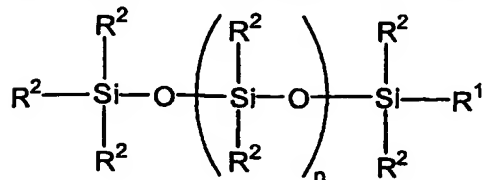


で表される無水カルボン酸残基、一般式：

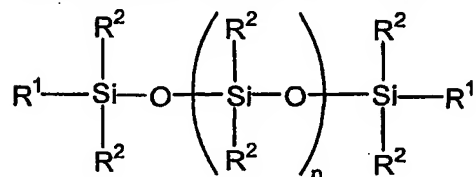


で表される無水カルボン酸残基が例示される。上記無水カルボン酸残基中の R^3 は二価炭化水素基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基；フェニレン基、キシリレン基、トリレン基等のアリーレン基；メチレンフェニレン基、エチレンフェニレン基等のアルキレンアリーレン基が例示され、好ましくは、アルキレン基である。また、上記無水カルボン酸残基中の R^4 は水素原子またはアルキル基であり、 R^4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基が例示される。また、上式中の R^2 は水素原子または一価炭化水素基であり、 R^2 の一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラキル基が例示され、好ましくは、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくは、メチル基、フェニル基である。なお、上式中の R^2 は水素原子または一価炭化水素基であるが、 R^2 が全て水素原子になることはない。また、上式中の a 、 b はそれぞれ、 $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 3$ であり、かつ $0 < a + b < 4$ を満たす数である。上式中、 $a + b$ は、好ましくは $0.5 < a + b < 3$ を満たす数であり、特に好ましくは $0.8 < a + b < 2.5$ を満たす数である。

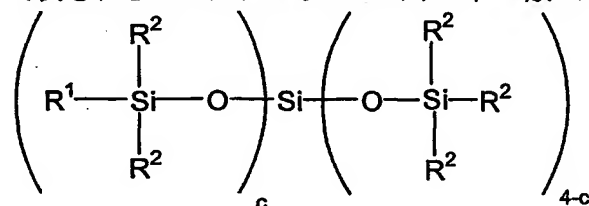
このような(A)成分の分子構造は限定されず、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、樹枝状が例示され、好ましくは、直鎖状である。このようなオルガノポリシロキサンとしては、一般式：



で表されるオルガノポリシロキサン、一般式：



で表されるオルガノポリシロキサン、一般式：



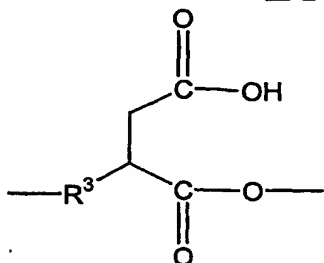
で表されるオルガノポリシロキサンが例示される。上式中の R^1 は無水カルボン酸残基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中の R^2 は水素原子または一価炭化水素基であり、 R^2 の一価炭化水素基としては前記と同様の基が例示される。なお、上式中の R^2 は水素原子または一価炭化水素基であるが、 R^2 が全て水素原子になることはない。また、上式中の n は0以上の整数である。また、上式中の c は1～4の整数である。

また、本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類において、上記(A)成分とエステル化反応するための(B)成分は、分子中に水酸基を有する多糖類であれば限定されず、また、(B)成分中の水酸基の結合位置も限定されない。このような(B)成分としては、セルロース、ヘミセルロース等の木質系多糖類；アラビアガム、トラガカントガム、トロロアオイ等の植物粘着物；ペクチン、でんぷん、こんにゃく、マンナン等の果肉根茎由来の多糖類；グアガム、ローカストビーングラム、タマリンドガム、クインスードガム等のマメ科多糖類；カラギーナン、寒天等の海藻系多糖類；キサンタンガム、デキストラン、プルラン、レバン等の微生物系多糖類；キチン、ヒアルロン酸等の動物由来の多糖類；これらの多糖類の水酸基の一部をカルボキシメチル化、硫酸化、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド付加、アシル化、カチオン化、低分子化してなる多糖類誘導体が例示される。

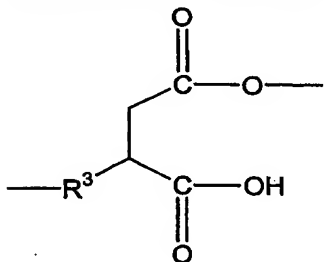
本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類は、上記(A)成分に由来するオル

ガノポリシロキサン残基がハーフエステル基を介して多糖類に結合しているが、

このハーフエステル基としては、一般式：

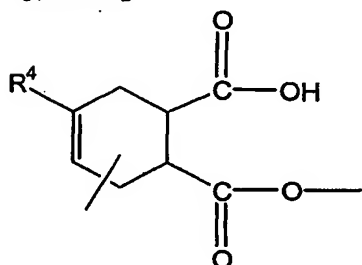


で表されるハーフエステル基、一般式：

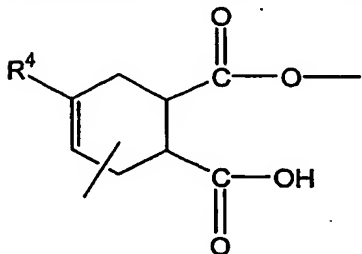


で表されるハーフエステル基、一般式：

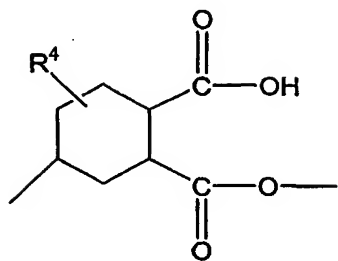
【化37】



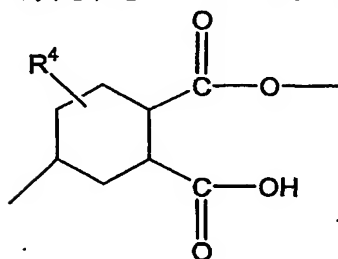
で表されるハーフエステル基、一般式：



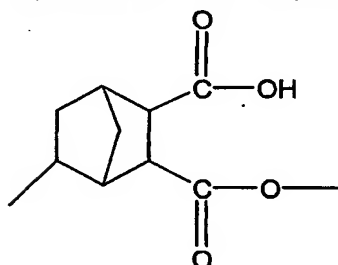
で表されるハーフエステル基、一般式：



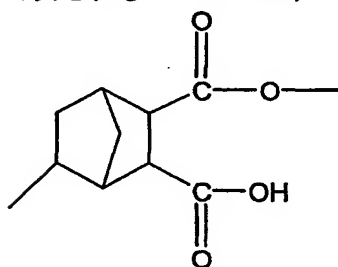
で表されるハーフエステル基、一般式：



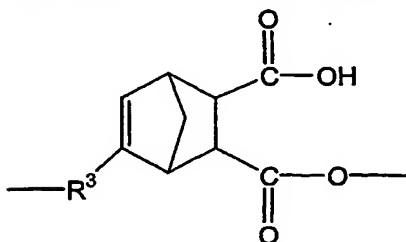
で表されるハーフエステル基、一般式：



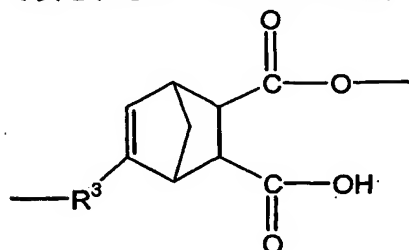
で表されるハーフエステル基、一般式：



で表されるハーフエステル基、一般式：



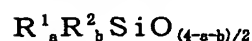
で表されるハーフエステル基、一般式：



で表されるハーフエステル基が例示される。上式中の R^3 は二価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中の R^4 は水素原子またはアルキル基であり、 R^4 のアルキル基としては、前記と同様の基が例示される。

次に、本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法について詳細に説明する。

本発明の製造方法では、(A)オルガノポリシロキサン中の無水カルボン酸基と(B)多糖類中の水酸基とを、(C)非プロトン性極性溶媒の存在下でエステル化反応させるが、この(A)成分は、分子中に無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンであれば限定されず、具体的には、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサンが例示される。上式中、 R^1 は無水カルボン酸残基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中の R^2 は水素原子または一価炭化水素基であり、 R^2 の一価炭化水素基としては、前記と同様の基が例示される。なお、上式中の R^2 は水素原子または一価炭化水素基であるが、 R^2 が全て水素原子になることはない。また、上式中の a 、 b はそれぞれ、 $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 3$ であり、かつ $0 < a + b < 4$ を満たす数である。上式中、 $a + b$ は、好ましくは $0.5 < a + b < 3$ を満たす数であり、特に好ましくは $0.8 < a + b < 2.5$ を満たす数である。

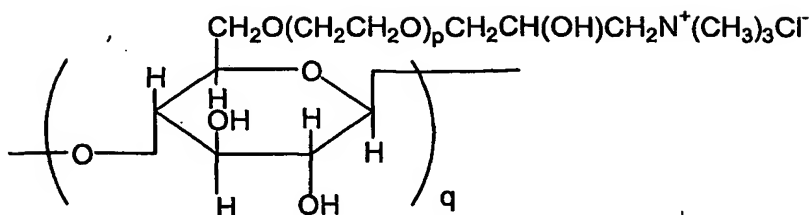
このような(A)成分の分子構造は限定されず、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、樹枝状が例示され、好ましくは、直鎖状である。このような(A)成分としては、前記と同様のオルガノポリシロキサンが例示される。

このような(A)成分を調製する方法は限定されず、具体的には、次のような方

法が例示される。

- ①ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンとノルボルネンジカルボン酸無水物を付加反応する方法（米国特許第438196号明細書参照）
- ②1,3-ビス(ジメチルフェニル)ジシロキサン誘導体を酸化する方法（特開昭63-270690号公報および特開昭63-316790号公報参照）
- ③シクロペンタジエニル基含有オルガノポリシロキサンと無水マレイン酸をディールズ・アルダー反応する方法（Chemical Abstracts, 72, 32777 (1970) 参照）
- ④白金触媒存在下でケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンに1,4-ジクロロブチンを付加反応し、この付加反応物を亜鉛により2-シリル置換-1,3-ブタジエンに還元し、次いで無水マレイン酸とディールズ・アルダー反応する方法（ヨーロッパ特許第176085号公報参照）
- ⑤白金触媒存在下でケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンにアルキニルアルコールを付加反応し、この付加反応物を無水マレイン酸と加熱し、脱水反応によりジエンを生成させ、次いでディールズ・アルダー反応する方法（特開平3-109428号公報参照）
- ⑥2-ハロゲン化マグネシウム-1,3-ブタジエンとハロシリル基含有オルガノポリシロキサンを反応させてブタジエニル基含有オルガノポリシロキサンとし、次いで無水マレイン酸とディールズ・アルダー反応する方法（特開平4-211091号公報参照）
- ⑦シクロペンタジエニルアルキル基含有ジシロキサンと無水マレイン酸とディールズ・アルダー反応する方法（特開平4-89492号公報参照）
- ⑧ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンとアルケニル基含有コハク酸無水物を付加反応する方法（特開平5-331291号公報参照）

また、(B)成分は分子中に水酸基を有する多糖類であれば限定されず、具体的には、前記と同様の多糖類が例示され、好ましくは、一般式：



で表されるカチオン化セルロースである。上式中の p 、 q はそれぞれ、 $0 \leq p \leq 2000$ 、 $5 \leq q \leq 3000$ を満たす数である。

一般に、(A)成分と(B)成分の相溶性は低いので、これらの相溶性を上げ、反応性を向上させるために、本発明の製造方法では、(C)非プロトン性極性溶媒の存在下でエステル化反応させる。この(C)成分として具体的には、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミドが例示される。また、(A)成分および(B)成分と実質的に反応しない他の非プロトン性有機溶媒を(C)成分と共に併用してもよい。この非プロトン性有機溶媒として具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘキサン、ペンタン等の脂肪族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類が例示される。

また、本発明の製造方法において、その反応温度は限定されず、室温でもエステル化反応は進行するが、加熱することが好ましい。加熱する場合には、その反応温度は $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $60 \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。なお、(B)成分中には水分が多く含まれている場合があり、これが(A)成分中の無水カルボン酸基と反応し、(B)成分中の水酸基との反応性が低下する恐れがあるので、本発明の製造方法では、予め(B)成分に含まれる水分をできるだけ除去しておくことが望ましい。

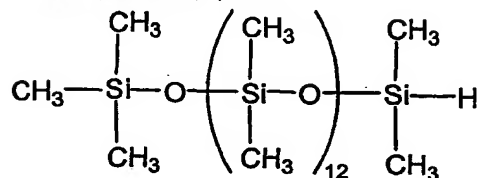
本発明の製造方法では、(A)成分と(B)成分をエステル化反応した後、未反応の(B)成分と反応生成物に対しては貧溶媒であるが、未反応の(A)成分に対しては良溶媒となる有機溶媒を投入して、反応生成物を沈殿させ、未反応の(A)成分を溶媒洗浄後、濾別する等の方法で除去し、加熱減圧乾燥することにより目的の反応生成物であるオルガノポリシロキサン変性多糖類を分離することができる。

実施例

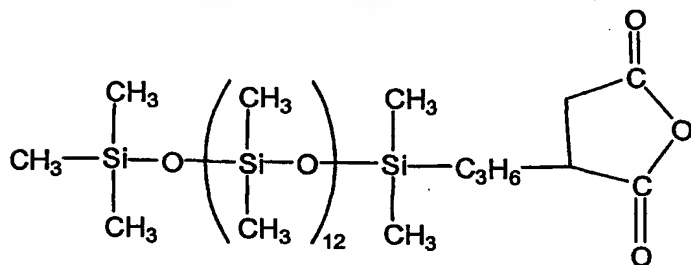
本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類およびその製造方法を実施例により詳細に説明する。

[参考例 1]

窒素雰囲気下、式：



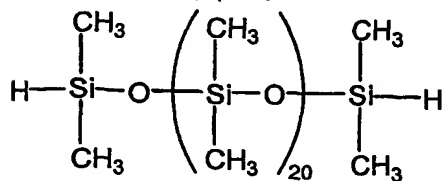
で表されるジメチルポリシロキサン 25 グラム（ケイ素原子結合水素原子 = 24.1 ミリモル）に、白金と 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体（白金金属が反応原料の合計重量に対して 5 ppm になる量）を投入し、80℃に加熱し、アリルコハク酸無水物 3.38 グラム（24.1 ミリモル）を滴下した。滴下終了後、80～100℃で5時間攪拌した。次いで、低沸点物を減圧下、加熱により留去して、27.2 グラムのポリマーを得た。このポリマーは核磁気共鳴分析（以下、NMR）および赤外線分光分析（以下、IR）の結果、式：



で表されるジメチルポリシロキサンであることが判明した。

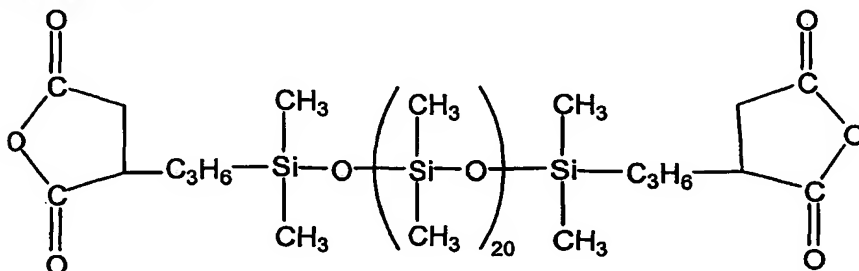
[参考例 2]

窒素雰囲気下、式：



で表されるジメチルポリシロキサン 25 グラム（ケイ素原子結合水素原子 = 30.5 ミリモル）に、白金と 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体（白

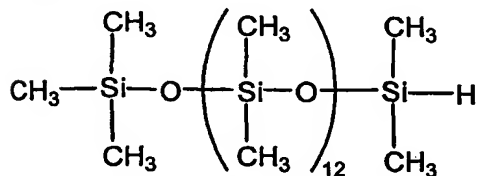
金金属が反応原料の合計重量に対して5 ppmになる量)を投入し、80℃に加熱し、アリルコハク酸無水物3.38グラム(30.5ミリモル)を滴下した。滴下終了後、80～100℃で5時間攪拌した。次いで、低沸点物を減圧下、加熱により留去して、27.2グラムのポリマーを得た。このポリマーはNMRおよびIRの結果、式：



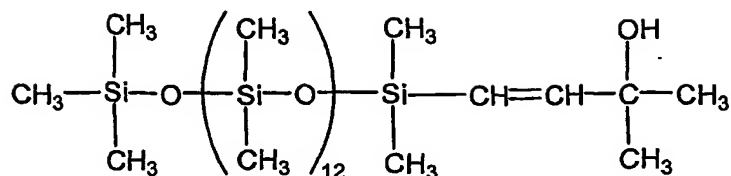
で表されるジメチルポリシロキサンであることが判明した。

[参考例3]

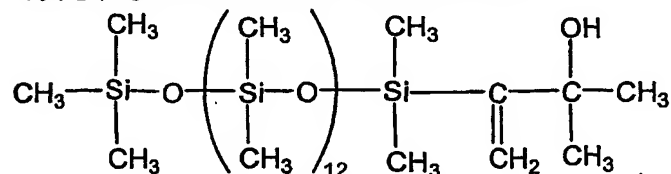
窒素雰囲気下、2-メチルー3-ブチン-2-オール 2.23グラム(26.5ミリモル)に白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体(金金属が反応原料の合計重量に対して5 ppmになる量)を投入し、100℃に加熱し、式：



で表されるジメチルポリシロキサン25グラム(ケイ素原子結合水素原子=24.1ミリモル)を滴下した。滴下終了後、110℃で1.5時間攪拌した後、IRにより分析したところ、ケイ素原子結合水素原子の吸収は消失していた。次いで、減圧下、加熱により過剰の2-メチルー3-ブチン-2-オール等の低沸点物を留去して、26.1グラムのポリマーを得た。このポリマーはNMRおよびIRの結果、式：

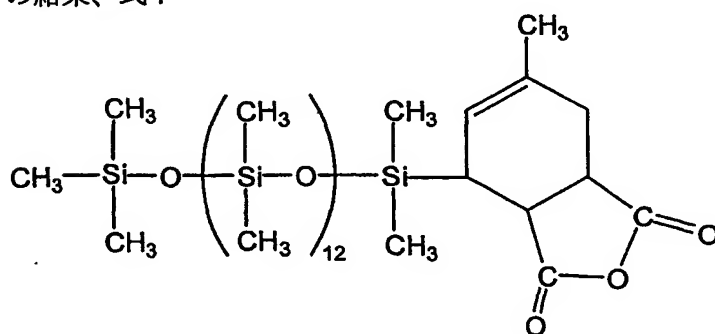


で表されるジメチルポリシロキサンと式：

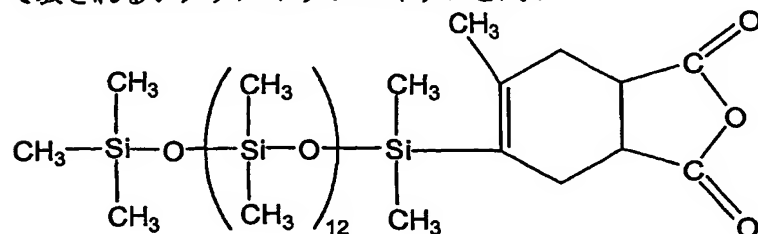


で表されるジメチルポリシロキサンとのモル比 7 : 3 からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

次に、このジメチルポリシロキサン混合物 20 グラム、無水マレイン酸 1.86 グラム (19.0 ミリモル)、硫酸 0.55 ミリグラム、およびトルエン 20 ミリリットルを投入し、反応で生成した水を共沸脱水しながら 140~150℃ で 4 時間反応させた。冷却後、トリエチルアミン 1.1 ミリグラムで中和し、中和塩と析出した未反応の無水マレイン酸を濾別した。濾液の低沸点物を減圧下、加熱により留去し、20.9 グラムのポリマーを得た。このポリマーは NMR および IR の結果、式：



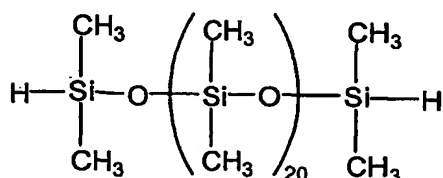
で表されるジメチルポリシロキサンと式：



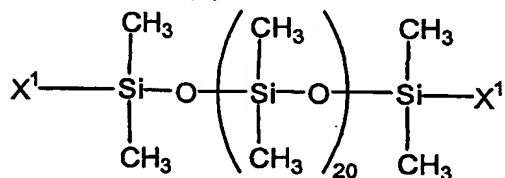
で表されるジメチルポリシロキサンとのモル比7 : 3からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

〔参考例4〕

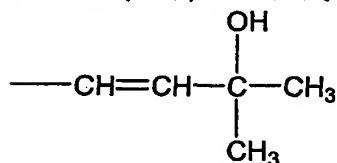
窒素雰囲気下、2-メチル-3-ブチン-2-オール 2グラム（23.8ミリモル）に白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体（白金金属が反応原料の合計重量に対して5ppmになる量）を投入した。100℃に加熱し、式



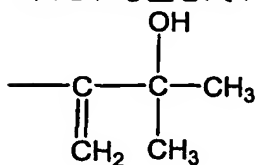
で表されるジメチルポリシロキサン17.7グラム（ケイ素原子結合水素原子=21.6ミリモル）を滴下した。滴下終了後、110℃で1.5時間攪拌した後、IRにより分析したところ、ケイ素原子結合水素原子の吸収は消失していた。次いで、減圧下、加熱により過剰の2-メチル-3-ブチン-2-オール等の低沸点物を留去したところ、19.0グラムのポリマーを得た。このポリマーはNMRおよびIRの結果、式：



で表され、式中のX¹が式：

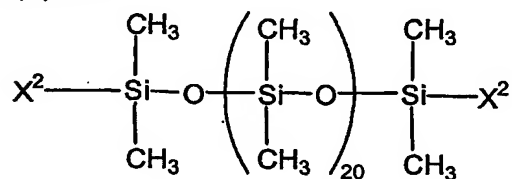


で表される基と式：

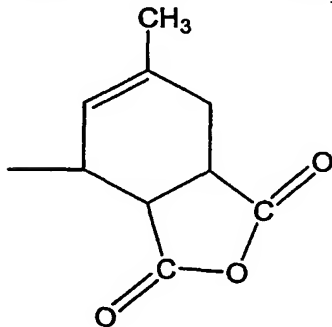


で表される基のモル比 7 : 3 からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

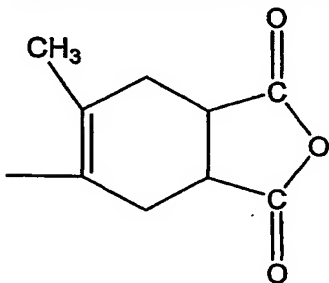
このジメチルポリシロキサン混合物 15 グラム、無水マレイン酸 3.26 グラム (33.2 ミリモル)、硫酸 0.55 ミリグラム、およびキシレン 6.5 ミリリットルを投入し、反応で生成した水を共沸脱水しながら 140 ~ 150 °C で 4 時間反応させた。冷却後、トリエチルアミン 1.1 ミリグラムで中和し、中和塩と析出した未反応の無水マレイン酸を濾別した。濾液の低沸点物を減圧下、加熱により留去して、15.2 グラムのポリマーを得た。このポリマーは NMR および IR の結果、式：



で表され、式中の X^2 が式：



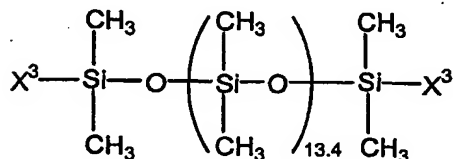
で表される無水カルボン酸残基と式：



で表される無水カルボン酸残基のモル比 7 : 3 からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

[参考例5]

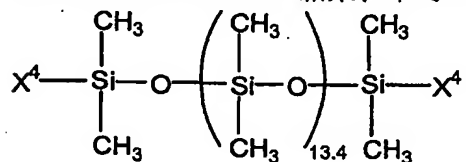
窒素雰囲気下、オクタメチルシクロテトラシロキサン14.8グラム（50ミリモル）、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン1.12グラム（8.3ミリモル）、ヘキサメチルジシロキサン1.35グラム（8.3ミリモル）、および触媒として2重量%の活性白土を投入し、40℃で2時間加熱攪拌した後、さらに65℃で2時間加熱攪拌し、平衡化反応をおこなった。次いで、室温まで冷却した後、活性白土を濾別し、16.5グラムのポリマーを得た。このポリマーは、平均式



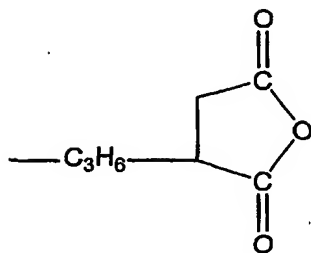
で表され、式中の X^3 が水素原子とメチル基からなるジメチルポリシロキサン混合物（ケイ素原子結合水素原子の含有量＝0.087重量%）であることが判明した。

[参考例6]

参考例5で調製したジメチルポリシロキサン混合物22.9グラム（ケイ素原子結合水素原子＝20ミリモル）に、白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体（白金金属が反応原料の合計重量に対して5ppmになる量）を投入し、80℃に加熱し、アリルコハク酸無水物2.80グラム（20ミリモル）を滴下した。滴下終了後、80～100℃で5時間攪拌した。次いで、低沸点物を減圧下、加熱することにより留去し、24.2グラムのポリマーを得た。このポリマーはNMRおよびIRの結果、平均式：



で表され、式中の X^4 がメチル基と式：

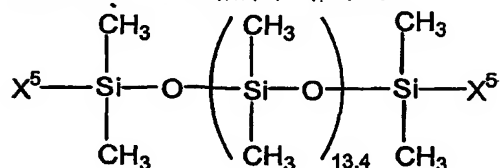


で表される無水カルボン酸残基からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

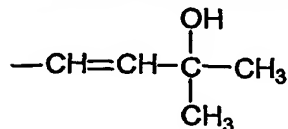
[参考例 7]

窒素雰囲気下、2-メチル-3-ブチン-2-オール 1.85 グラム (22 ミリモル) に白金と 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体 (白金金属が反応原料の合計重量に対して 5 ppm になる量) を投入した。100℃に加熱し、参考例 5 で調製したジメチルポリシロキサン混合物 22.9 グラム (ケイ素原子結合水素原子 = 20 ミリモル) を滴下した。滴下終了後、110℃で 1.5 時間攪拌した後、IR により分析したところ、ケイ素原子結合水素原子の吸収は消失していた。次いで、減圧下、加熱により過剰の 2-メチル-3-ブチン-2-オール等の低沸点物を留去して、23.1 グラムのポリマーを得た。このポリマーは NM

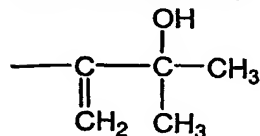
R および IR の結果、平均式：



で表され、式中の X^5 がメチル基と式：

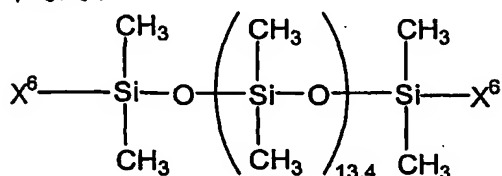


で表される基と式：

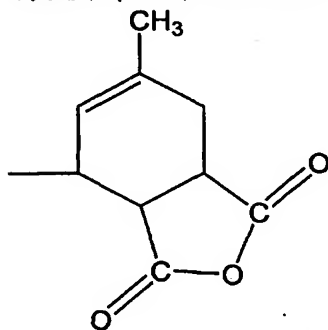


で表される基からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

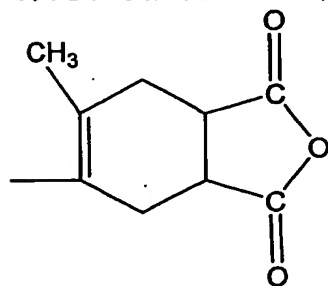
このジメチルポリシロキサン混合物 2.2 グラム、無水マレイン酸 1.86 グラム (19 ミリモル)、硫酸 0.55 ミリグラム、およびキシレン 6.5 ミリリットルを投入し、反応で生成した水を共沸脱水しながら 140～150℃ で 4 時間反応させた。冷却後、トリエチルアミン 1.1 ミリグラムで中和し、中和塩と析出した未反応の無水マレイン酸を濾別した。濾液の低沸点物を減圧下、加熱により留去し、15.2 グラムのポリマーを得た。このポリマーは NMR および IR の結果、平均式：



で表され、式中の X^6 がメチル基と式：



で表される無水カルボン酸残基と式：

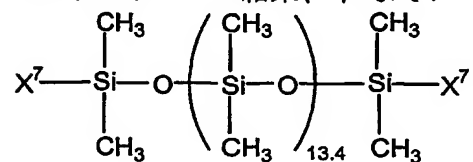


で表される無水カルボン酸残基からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

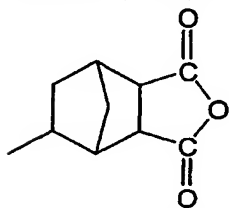
[参考例 8]

参考例 5 で調製したジメチルポリシロキサン混合物 11.4 グラム (ケイ素原子

結合水素原子＝10ミリモル)に、白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体(白金金属が原料の合計重量に対して50ppmとなる量)およびトルエン(原料の合計重量に対して5重量%となる量)を投入した。100℃に加熱し、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物1.72グラム(10.5ミリモル)を滴下した。滴下終了後、130～150℃で7時間攪拌した。次いで、低沸点物を減圧下、加熱により留去し、未反応の5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物を濾別して、12.4グラムのポリマーを得た。このポリマーはNMRおよびIRの結果、平均式:



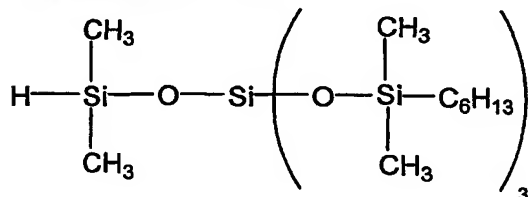
で表され、式中の X^7 がメチル基と式:



で表される無水カルボン酸残基からなるジメチルポリシロキサン混合物であることが判明した。

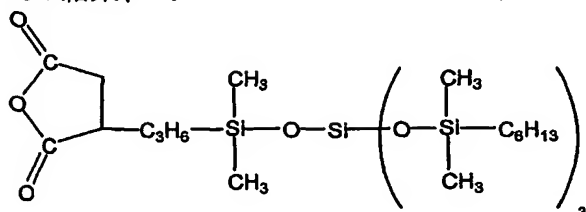
[参考例9]

窒素雰囲気下、式:



で表されるオルガノポリシロキサン19グラム(ケイ素原子結合水素原子＝32.7ミリモル)に、白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体(白金金属が原料の合計重量に対して5ppmになる量)を投入した。次に、80℃に加熱し、アリルコハク酸無水物4.6グラム(32.7ミリモル)を滴下した。滴下

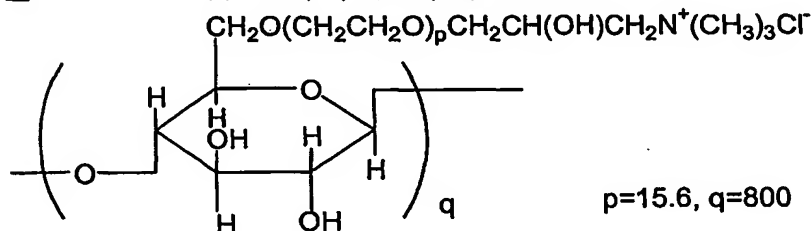
終了後、80～100℃で5時間撹拌した。次いで、低沸点物を減圧下、加熱により留去して、12.8グラムのポリマーを得た。このポリマーはNMRおよびIRの結果、式：



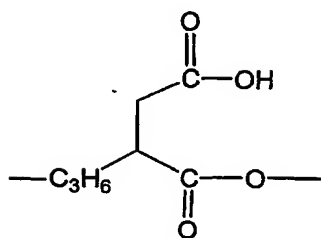
で表されるオルガノポリシロキサンであることが判明した。

[実施例1]

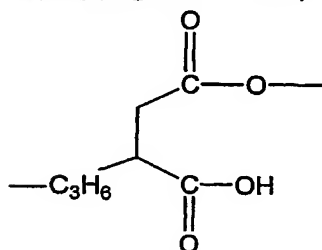
参考例1で調製したジメチルポリシロキサン0.05グラム（無水カルボン酸残基=0.043ミリモル）、予め乾燥した式：



で表されるカチオン化セルロース1.0グラム、およびN,N-ジメチルアセトアミド10グラムを混合し、40℃で3時間加熱撹拌を行なった。これを冷却した後、イソプロピルアルコール20ミリリットルを加え濾過した。濾さいをイソプロピルアルコールで十分に洗浄し、さらに真空オープンにて乾燥することにより白色粉末0.99グラムを得た。この白色粉末をIRにより分析したところ、参考例1で調製したジメチルポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す1790 cm⁻¹および1870 cm⁻¹付近のピークは消失し、1730 cm⁻¹および1620 cm⁻¹付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：



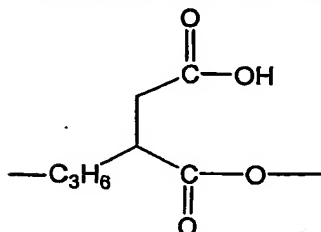
で表されるハーフエステル基および／または式：



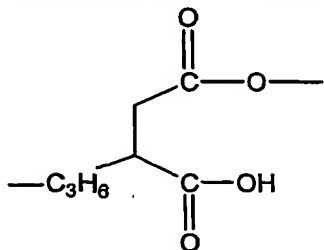
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。また、蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は2.71重量%であり、1グルコース単位あたりに導入されたジメチルポリシロキサンの数を置換度と定義した場合の置換度は 2.0×10^{-2} であった。

[実施例2]

実施例1において、参考例1で調製したジメチルポリシロキサンの代わりに参考例2で調製したジメチルポリシロキサン0.05グラム（無水カルボン酸基＝0.053ミリモル）を用いた以外は実施例1と同様にして白色粉末0.99グラムを得た。この白色粉末をIRにより分析したところ、参考例2で調製したジメチルポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す 1790 cm^{-1} および 1870 cm^{-1} 付近のピークは消失し、 1730 cm^{-1} および 1620 cm^{-1} 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：



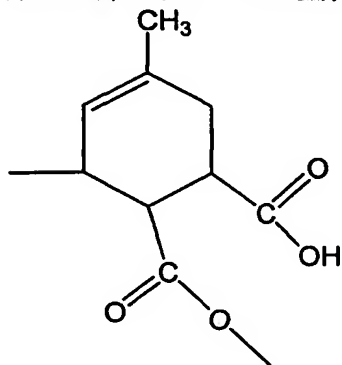
で表されるハーフェステル基および／または式：



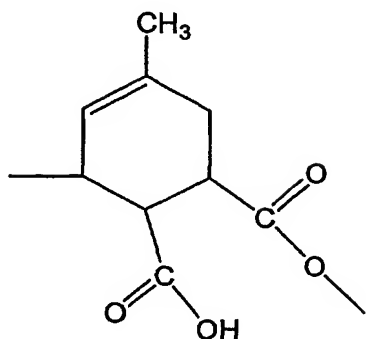
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は6.14重量%、置換度は 2.9×10^{-2} であった。

[实施例 3]

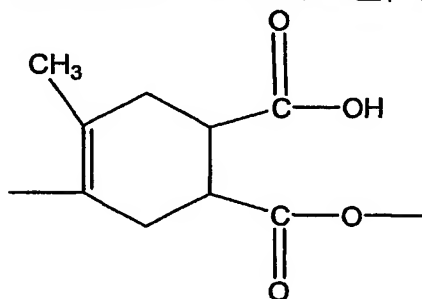
実施例 1 において、参考例 1 で調製したジメチルポリシロキサンに代わって参考例 3 で調製したジメチルポリシロキサン混合物 0.05 グラム（無水カルボン酸残基 = 0.041 ミリモル）を用いた以外は実施例 1 と同様にして白色粉末 0.99 グラムを得た。この白色粉末を IR により分析したところ、参考例 3 で調製したジメチルポリシロキサン混合物中の無水カルボン酸残基を示す 1790 cm^{-1} および 1870 cm^{-1} 付近のピークは消失し、 1730 cm^{-1} および 1620 cm^{-1} 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：



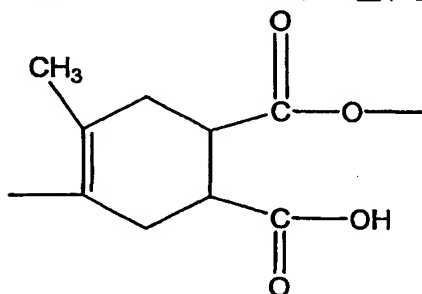
で表されるハーフエステル基および／または式：



で表されるハーフエステル基、ならびに、式：



で表されるハーフエステル基および／または式：

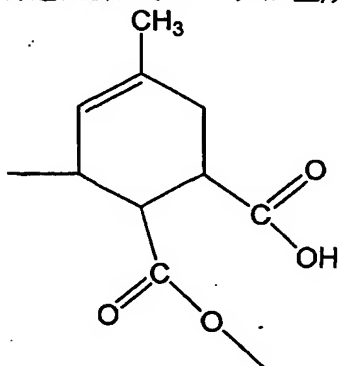


で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルローズに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルローズであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルローズ中のジメチルポリシロキサンの含有量は0.69重量%、置換度は 4.4×10^{-3} であった。

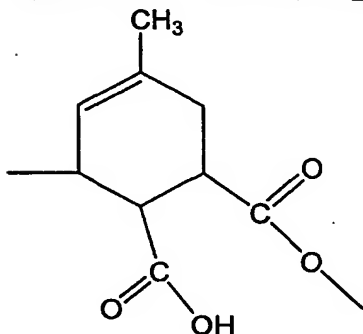
[実施例4]

実施例1において、参考例1で調製したジメチルポリシロキサンの代わりに参考例4で調製したジメチルポリシロキサン混合物0.05グラム（無水カルボン酸残基=0.051ミリモル）を用いた以外は実施例1と同様にして白色粉末0.99グラムを得た。この白色粉末をIRにより分析したところ、参考例4で調製し

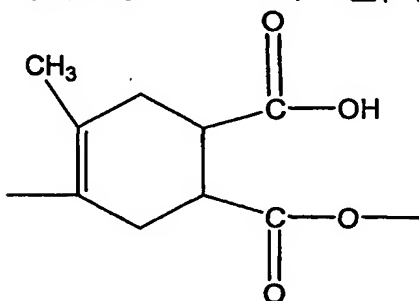
たジメチルポリシロキサン混合物中の無水カルボン酸残基を示す 1790 cm^{-1} および 1870 cm^{-1} 付近のピークは消失し、 1730 cm^{-1} および 1620 cm^{-1} 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：



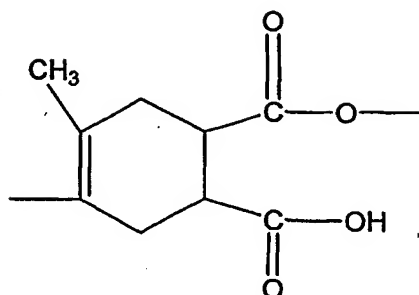
で表されるハーフエステル基および／または式：



で表されるハーフエステル基、ならびに、式：



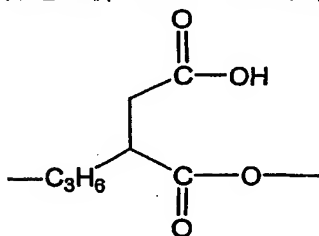
で表されるハーフエステル基および／または式：



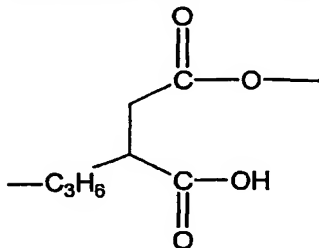
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は2.88重量%、置換度は 1.2×10^{-2} であった。

[実施例5]

実施例1において、参考例1で調製したジメチルポリシロキサンの代わりに参考例6で調製したジメチルポリシロキサン混合物0.05グラム（無水カルボン酸残基＝0.039ミリモル）を用いた以外は実施例1と同様にして白色粉末0.99グラムを得た。この白色粉末をIRにより分析したところ、参考例6で調製したジメチルポリシロキサン混合物中の無水カルボン酸残基を示す 1790 cm^{-1} および 1870 cm^{-1} 付近のピークは消失し、 1730 cm^{-1} および 1620 cm^{-1} 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：



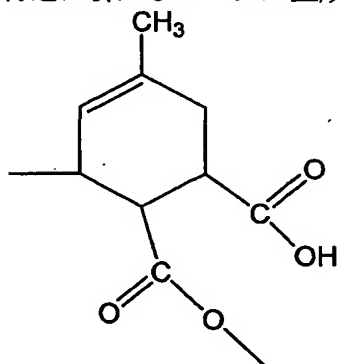
で表されるハーフエステル基および／または式：



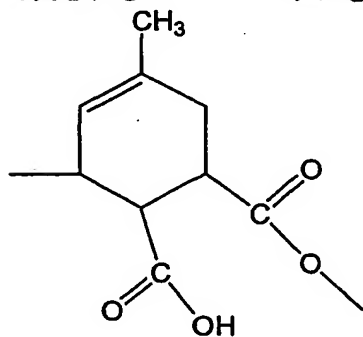
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルローズに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルローズであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルローズ中のジメチルポリシロキサンの含有量は1.55重量%、置換度は 1.0×10^{-2} であった。

【実施例6】

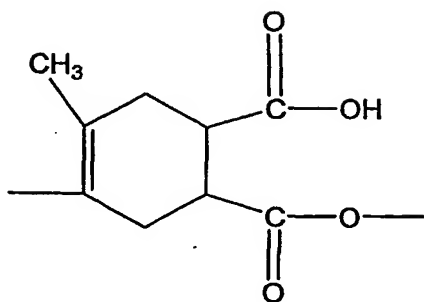
実施例1において、参考例1で調製したジメチルポリシロキサンの代わりに参考例7で調製したジメチルポリシロキサン混合物0.05グラム（無水カルボン酸残基=0.039ミリモル）を用いた以外は実施例1と同様にして白色粉末0.99グラムを得た。この白色粉末をIRにより分析したところ、参考例7で調製したジメチルポリシロキサン混合物中の無水カルボン酸残基を示す 1790 cm^{-1} および 1870 cm^{-1} 付近のピークは消失し、 1730 cm^{-1} および 1620 cm^{-1} 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：



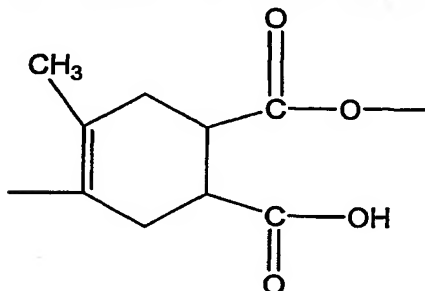
で表されるハーフエステル基および／または式：



で表されるハーフエステル基、ならびに、式：



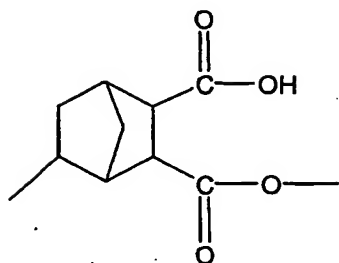
で表されるハーフエステル基および／または式：



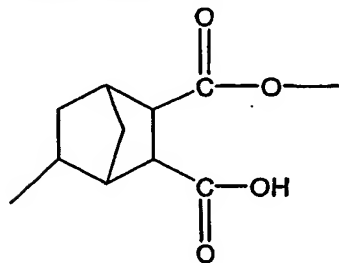
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は0.67重量%、置換度は 4.7×10^{-3} であった。

【実施例7】

実施例1において、参考例1で調製したジメチルポリシロキサンの代わりに参考例8で調製したジメチルポリシロキサン混合物0.05グラム（無水カルボン酸残基=0.039ミリモル）を用いた以外は実施例1と同様にして白色粉末0.99グラムを得た。この白色粉末をIRにより分析したところ、参考例8で調製したジメチルポリシロキサン混合物中の無水カルボン酸残基を示す 1790 cm^{-1} および 1870 cm^{-1} 付近のピークは消失し、 1730 cm^{-1} および 1620 cm^{-1} 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：



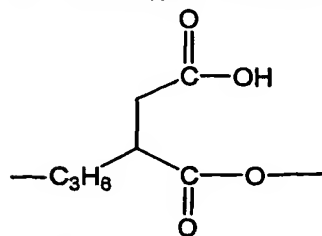
で表されるハーフエステル基および／または式：



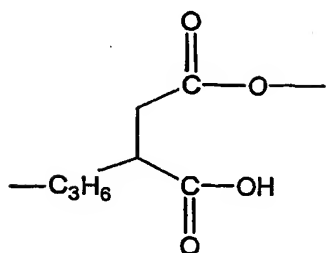
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は1.14重量%、置換度は 7.3×10^{-3} であった。

[実施例8]

実施例1において、参考例1で調製したジメチルポリシロキサンの代わりに参考例9で調製したオルガノポリシロキサン0.05グラム（無水カルボン酸残基=0.069ミリモル）を用いた以外は実施例1と同様にして白色粉末0.99グラムを得た。この白色粉末をIRにより分析したところ、参考例9で調製したオルガノポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す 1790 cm^{-1} および 1870 cm^{-1} 付近のピークは消失し、 1730 cm^{-1} および 1620 cm^{-1} 付近に新たなピークが生成していることから、オルガノポリシロキサンが式：



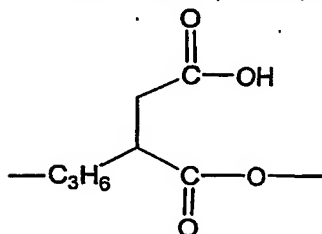
で表されるハーフエステル基および／または式：



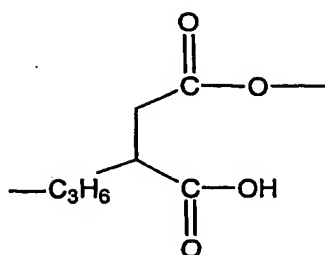
で表されるハーフエステル基を介してカチオン化セルロースに結合しているオルガノポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このオルガノポリシロキサン変性カチオン化セルロース中のオルガノポリシロキサンの含有量は0.7重量%、置換度は 1.5×10^{-2} であった。

[実施例9]

参考例1で調製したジメチルポリシロキサン0.1グラム（無水カルボン酸残基＝0.085ミリモル）、ヒドロキシエチルセルロース（2重量%の水溶液を調製した際に、20℃での溶解粘度が200～300mPa・sである。）1.0グラム、およびN,N-ジメチルアセトアミド10グラムを混合し、40℃で3時間加熱攪拌を行なった。これを冷却した後、イソプロピルアルコール20ミリリットルを加え濾過した。濾さいをイソプロピルアルコールで十分に洗浄し、さらに真空オーブンにて乾燥することにより淡褐色薄片状物0.98グラムを得た。この淡褐色薄片状物をIRにより分析したところ、参考例1で調製したジメチルポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す 1790 cm^{-1} および 1870 cm^{-1} 付近のピークは消失し、 1730 cm^{-1} および 1620 cm^{-1} 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：



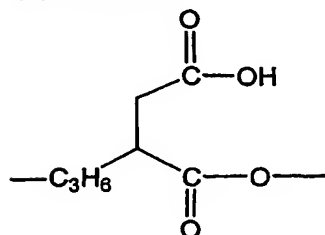
で表されるハーフエステル基および／または式：



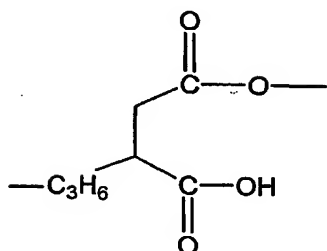
で表されるハーフエステル基を介してヒドロキシエチルセルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性ヒドロキシエチルセルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性ヒドロキシエチルセルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は1.47重量%、置換度は 2.2×10^{-3} であった。

[実施例10]

実施例9において、ヒドロキシエチルセルロースの代わりにヒドロキシプロピルセルロース（2重量%の水溶液を調製した際に、20℃での溶解粘度が150～400 mPa・sである。）1.0グラムを用いた以外は実施例9と同様にして淡褐色薄片状物0.99グラムを得た。この淡褐色薄片状物をIRにより分析したところ、参考例1で調製したジメチルポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す 1790 cm^{-1} および 1870 cm^{-1} 付近のピークは消失し、 1730 cm^{-1} および 1620 cm^{-1} 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：



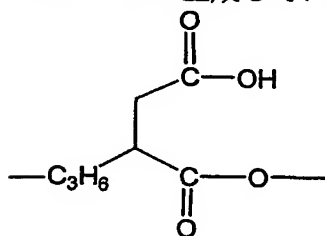
で表されるハーフエステル基および／または式：



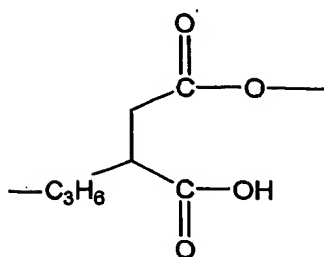
で表されるハーフエステル基を介してヒドロキシプロピルセルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性ヒドロキシプロピルセルロースであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性ヒドロキシプロピルセルロース中のジメチルポリシロキサンの含有量は1.62重量%、置換度は 2.6×10^{-3} であった。

[実施例11]

実施例9において、ヒドロキシエチルセルロースの代わりにキトサン（0.5重量%の酢酸と0.5重量%のキトサンとの水溶液を調製した際に、20℃の溶解粘度が5～20mPa・sである。また、脱アセチル化度が80.0モル/モル%以上である。）1.0グラムを用いた以外は実施例9と同様にして微黄色粉末0.98グラムを得た。この微黄色粉末をIRにより分析したところ、参考例1で調製したジメチルポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す 1790 cm^{-1} および 1870 cm^{-1} 付近のピークは消失し、 1730 cm^{-1} および 1620 cm^{-1} 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：



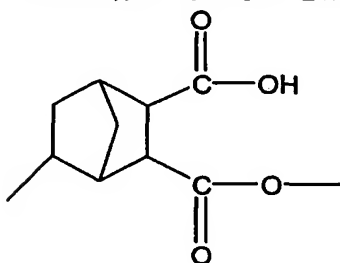
で表されるハーフエステル基および／または式：



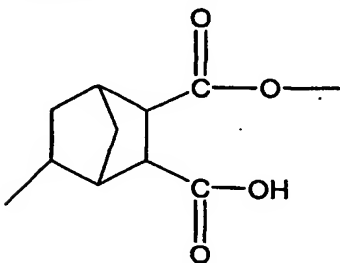
で表されるハーフエステル基を介してキトサンに結合しているジメチルポリシロキサン変性キトサンであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性キトサン中のジメチルポリシロキサンの含有量は0.85重量%、置換度は 9.1×10^{-4} であった。

[実施例12]

実施例7において、カチオン化セルロースの代わりにカチオン化グアガム（1重量%の水溶液を調製した際に、20℃での溶解粘度が3500mPa・sである。）1.0グラムを用いた以外は実施例7と同様にして淡黄色粉末0.99グラムを得た。この淡黄色粉末をIRにより分析したところ、参考例8で調製したジメチルポリシロキサン中の無水カルボン酸残基を示す 1790 cm^{-1} および 1870 cm^{-1} 付近のピークは消失し、 1730 cm^{-1} および 1620 cm^{-1} 付近に新たなピークが生成していることから、ジメチルポリシロキサンが式：



で表されるハーフエステル基および／または式：

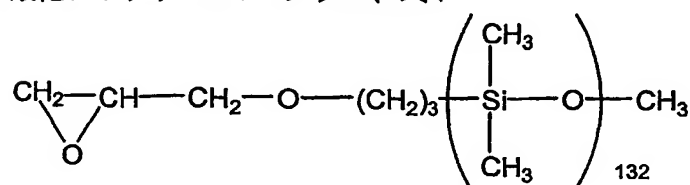


で表されるハーフエステル基を介してカチオン化グアガムに結合しているジメチ

ルポリシロキサン変性カチオン化グアガムであることを確認した。蛍光X線分析の結果、このジメチルポリシロキサン変性カチオン化グアガム中のジメチルポリシロキサンの含有量は0.94重量%、置換度は 1.2×10^{-3} であった。

[比較例1]

カチオン化セルロース（ヒドロキシエチルセルロースにグリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを付加反応させたもの）20グラムを水20グラム、水酸化ナトリウム0.3グラム、式：



で表されるオルガノポリシロキサン8グラム、およびイソプロピルアルコール80グラムを含有する溶液中に分散させた。この溶液を50℃に加温して5時間攪拌して分散液を調製し、次いで、これを室温に冷却してから濾過して固形分を回収し、水180グラムに膨潤・溶解後、中和した。この液にイソプロピルアルコール500ミリリットルを加えて生成物を析出させ、さらにこれをイソプロピルアルコールで洗浄した後、乾燥することにより白色粉末を得た。この白色粉末をIRにより分析したところ、ジメチルポリシロキサンがエーテル結合によりカチオン化セルロースに結合しているジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースであることを確認した。このジメチルポリシロキサン変性カチオン化セルロースの平均分子量は約15万であり、ジメチルポリシロキサンの含有率は2.1重量%、置換度は 6.8×10^{-4} であった。

産業上の利用可能性

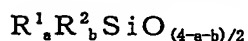
本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類は、オルガノポリシロキサンがハーフェステル基を介して多糖類に結合している新規な多糖類であり、また、本発明の製造方法は、イソシアネート基含有オルガノポリシロキサン等の毒性のある化合物を使用しなくても、多糖類中に高い導入率でオルガノポリシロキサンを導入することができるという特徴がある。

このような本発明のオルガノポリシロキサン変性多糖類は、製紙、塗料、陶磁器、建材、土木、農業、蓄水産、繊維、食品、医薬、化粧品、その他の分野で、粘着剤、分散剤、保護コロイド剤、展着剤、増粘剤、造粒剤、保水剤、フィルム形成剤、機能成分の担体などとして広範な用途に利用可能である。

請求の範囲

1. (A)無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンと(B)水酸基を有する多糖類とのエステル化反応による、該オルガノポリシロキサンがハーフエステル基を介して該多糖類に結合していることを特徴とするオルガノポリシロキサン変性多糖類。

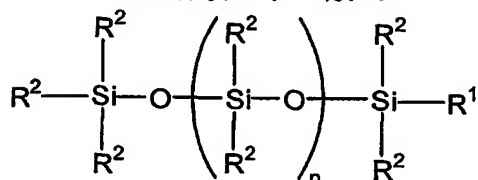
2. (A)成分が、平均単位式：



{式中、 R^1 は無水カルボン酸残基であり、 R^2 は水素原子または一価炭化水素基（但し、 R^2 が全て水素原子になることはない。）であり、 a 、 b はそれぞれ、 $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 3$ であり、かつ $0 < a + b < 4$ を満たす数である。}

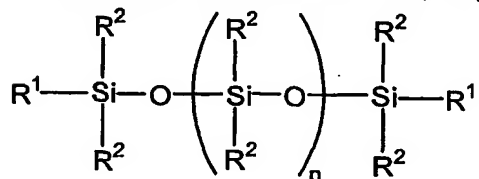
で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類。

3. (A)成分が、一般式：



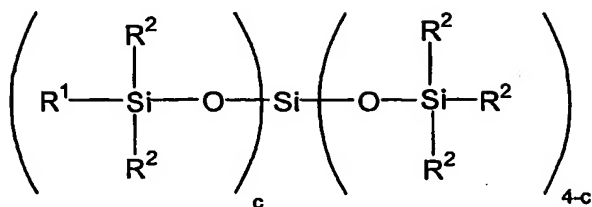
{式中、 R^1 は無水カルボン酸残基であり、 R^2 は水素原子または一価炭化水素基（但し、 R^2 が全て水素原子になることはない。）であり、 n は0以上の整数である。}

で表されるオルガノポリシロキサン、一般式：



(式中、 R^1 、 R^2 、および n は前記と同じである。)

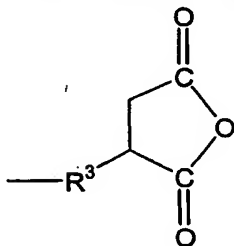
で表されるオルガノポリシロキサン、または一般式：



(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 c は1～4の整数である。)

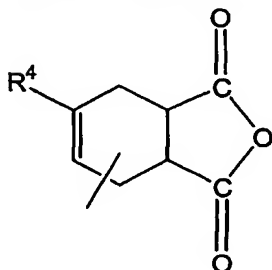
で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類。

4. R^1 が、一般式：



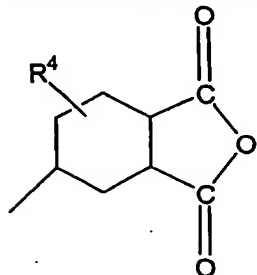
(式中、 R^3 は二価炭化水素基である。)

で表される無水カルボン酸残基、一般式：



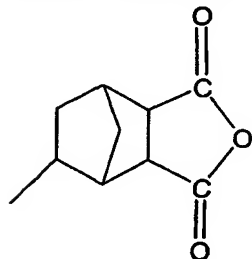
(式中、 R^4 は水素原子またはアルキル基である。)

で表される無水カルボン酸残基、一般式：

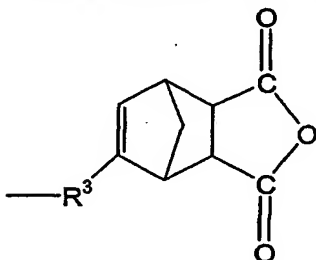


(式中、 R^4 は前記と同じである。)

で表される無水カルボン酸残基、一般式：



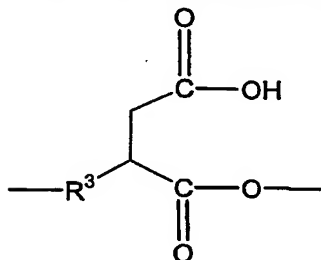
で表される無水カルボン酸残基、または一般式：



(式中、 R^3 は前記と同じである。)

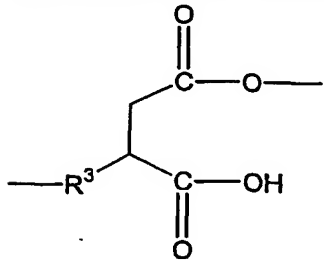
で表される無水カルボン酸残基であることを特徴とする、請求項2または3記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類。

5. ハーフエステル基、一般式：



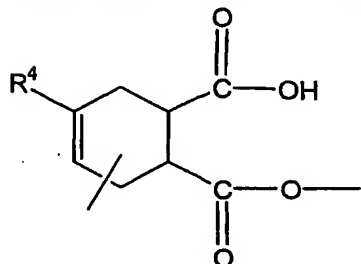
(式中、 R^3 は二価炭化水素基である。)

で表されるハーフエステル基、一般式：



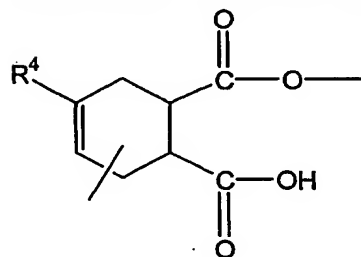
(式中、 R^3 は前記と同じである。)

で表されるハーフエステル基、一般式：



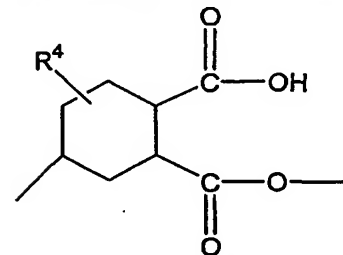
(式中、 R^4 は水素原子またはアルキル基である。)

で表されるハーフエステル基、一般式：



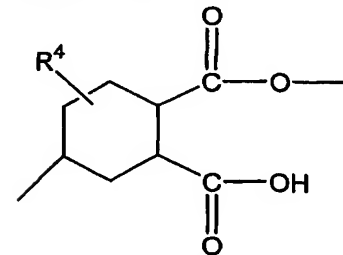
(式中、 R^4 は前記と同じである。)

で表されるハーフエステル基、一般式：



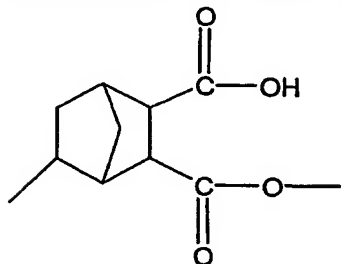
(式中、 R^4 は前記と同じである。)

で表されるハーフエステル基、一般式：

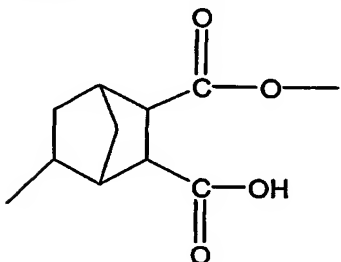


(式中、 R^4 は前記と同じである。)

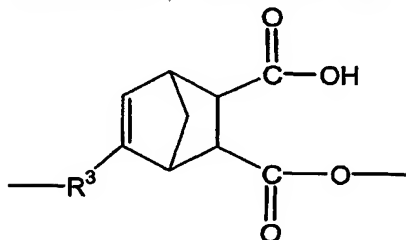
で表されるハーフエステル基、一般式：



で表されるハーフエステル基、一般式：

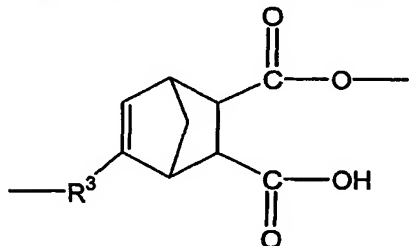


で表されるハーフエステル基、一般式：



(式中、 R^3 は前記と同じである。)

で表されるハーフエステル基、または一般式：



(式中、 R^3 は前記と同じである。)

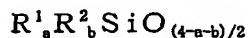
で表されるハーフエステル基であることを特徴とする、請求項1記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類。

6. (B)成分が、木質系多糖類、植物粘着物、果肉根茎由来の多糖類、マメ

科多糖類、海藻系多糖類、微生物系多糖類、動物由来の多糖類、またはこれらの多糖類誘導体であることを特徴とする、請求項1記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類。

7. (A)無水カルボン酸残基を有するオルガノポリシロキサンと(B)水酸基を有する多糖類とを、(C)非プロトン性極性溶媒の存在下でエステル化反応させることを特徴とするオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

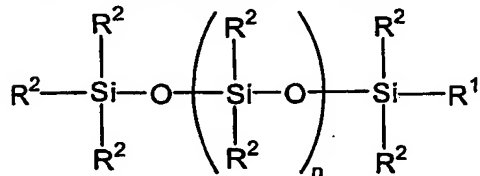
8. (A)成分が、平均単位式：



{式中、 R^1 は無水カルボン酸残基であり、 R^2 は水素原子または一価炭化水素基（但し、 R^2 が全て水素原子になることはない。）であり、 a 、 b はそれぞれ、 $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 3$ であり、かつ $0 < a + b < 4$ を満たす数である。}

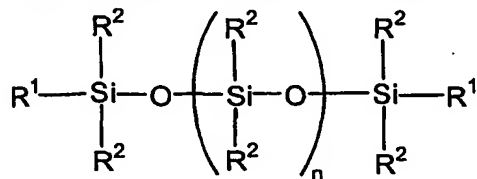
で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項7記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

9. (A)成分が、一般式：



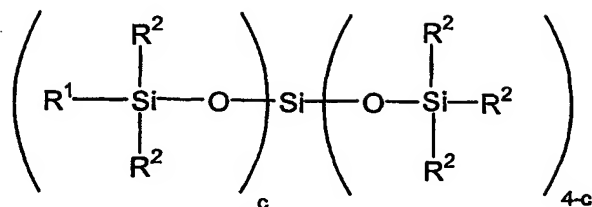
{式中、 R^1 は無水カルボン酸残基であり、 R^2 は水素原子または一価炭化水素基（但し、 R^2 が全て水素原子になることはない。）であり、 n は0以上の整数である。}

で表されるオルガノポリシロキサン、一般式：



(式中、 R^1 、 R^2 、および n は前記と同じである。)

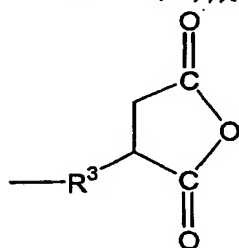
で表されるオルガノポリシロキサン、または一般式：



(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じであり、 c は1～4の整数である。)

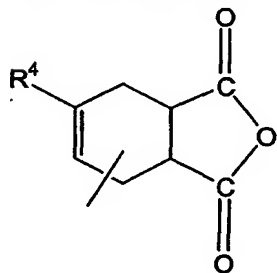
で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項7記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

10. (A)成分中の R^1 が、一般式：



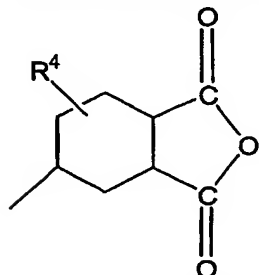
(式中、 R^3 は二価炭化水素基である。)

で表される無水カルボン酸残基、一般式：



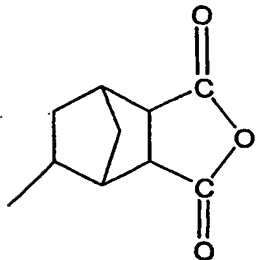
(式中、 R^4 は水素原子またはアルキル基である。)

で表される無水カルボン酸残基、一般式：

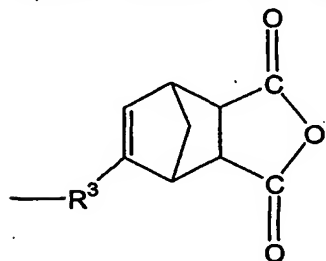


(式中、 R^4 は前記と同じである。)

で表される無水カルボン酸残基、一般式：



で表される無水カルボン酸残基、または一般式：



(式中、 R^3 は前記と同じである。)

で表される無水カルボン酸残基であることを特徴とする、請求項8または9記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

11. (B)成分が、木質系多糖類、植物粘着物、果肉根茎由来の多糖類、マメ科多糖類、海藻系多糖類、微生物系多糖類、動物由来の多糖類、またはこれらの多糖類誘導体であることを特徴とする、請求項7記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

12. (C)成分が、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、またはヘキサメチルホスホルトリアミドであることを特徴とする、請求項7記載のオルガノポリシロキサン変性多糖類の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G81/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G81/00, C08G77/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/0021387 A1 (Clariant GmbH.), 13 September, 2001 (13.09.01), Claims; page 2, Par. No. [0029] & JP 2001-278901 A Page 4, Par. No. [0021] & DE 10006603 A1 & EP 1132407 A1	1-3, 6-9, 11, 12 4, 5, 10
Y	JP 05-331291 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.), 14 December, 1993 (14.12.93), Claims (Family: none)	4, 5, 10
Y	EP 444921 A2 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.), 04 September, 1991 (04.09.91), Claims & JP 04-211091 A & DE 69125966 E & US 5117001 A	4, 5, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 November, 2003 (12.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5015700 A (Wacker-Chemie GmbH.), 14 May, 1991 (14.05.91), Claims & JP 03-109428 A & CA 2022991 A & DE 3927312 A & EP 415204 A3	4, 5, 10
A	JP 2002-146025 A (Canon Inc.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims; page 3, Par. No. [0014] (Family: none)	1-12
P,A	WO 03/042283 A1 (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.), 22 May, 2003 (22.05.03), Claims & JP 2003-147082 A	1-12

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/11458

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G81/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G81/00 C08G77/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 2001/0021387 A1 (Clariant Gmb H) 2001. 09. 13, 特許請求の範囲, 第2頁 [0029]	1-3, 6-9, 11, 12
Y	& JP 2001-278901 A, 第4頁 [0021] & DE 10006603 A1 & EP 1132407 A1	4, 5, 10
Y	JP 05-331291 A (信越化学工業株式会社) 1993. 12. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4, 5, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 11. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 444921 A2 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 1991. 09. 04, 特許請求の範囲&JP 04-211091 A&DE 69125966 E&US 5117001 A	4, 5, 10
Y	US 5015700 A (Wacker-Chemie GmbH) 1991. 05. 14, 特許請求の範囲&JP 03-109428 A&CA 2022991 A&DE 3927312 A&EP 415204 A3	4, 5, 10
A	JP 2002-146025 A (キャノン株式会社) 2002. 05. 22, 特許請求の範囲, 第3頁【0014】(ファミリーなし)	1-12
PA	WO 03/042283 A1 (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.) 2003. 05. 22, 特許請求の範囲&JP 2003-147082 A	1-12

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(PCT18条、PCT規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号 T S L 1 7 9 6 P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 3 / 1 1 4 5 8	国際出願日 (日.月.年) 0 8 . 0 9 . 0 3	優先日 (日.月.年) 1 1 . 0 9 . 0 2
出願人 (氏名又は名称) 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G81/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G81/00 C08G77/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 2001/0021387 A1 (Clariant GmbH) 2001. 09. 13, 特許請求の範囲, 第2頁 [0029]	1-3, 6-9, 11, 12
Y	& JP 2001-278901 A, 第4頁 [0021] & DE 10006603 A1 & EP 1132407 A1	4, 5, 10
Y	JP 05-331291 A (信越化学工業株式会社) 1993. 12. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4, 5, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 11. 03

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 444921 A2 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 1991. 09. 04, 特許請求の範囲& JP 04-211091 A&DE 69125966 E&US 5117001 A	4, 5, 10
Y	US 5015700 A (Wacker-Chemie GmbH) 1991. 05. 14, 特許請求の範囲& JP 03-109428 A&CA 2022991 A&DE 3927312 A&EP 415204 A3	4, 5, 10
A	JP 2002-146025 A (キャノン株式会社) 2002. 05. 22, 特許請求の範囲, 第3頁【0014】 (ファミリーなし)	1-12
PA	WO 03/042283 A1 (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.) 2003. 05. 22, 特許請求の範囲& JP 2003-147082 A	1-12

THIS PAGE BLANK (USPTO)